

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 628 664**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **88 03370**

⑤① Int Cl⁴ : B 22 F 9/30; C 08 F 2/44, 20/56; C 01 G 1/02 //
C 04 B 35/00.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 16 mars 1988.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 38 du 22 septembre 1989.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

Division demandée le 15 septembre 1988 bénéficiant de la date
de dépôt du 16 mars 1988 de la demande initiale n° 88 03370
(art. 14 de la loi du 2 janvier 1968 modifiée).

⑦① Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE. — FR.

⑦② Inventeur(s) : André Douy.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Christophe Andral, Rhône-Poulenc Inter-
services.

⑤④ Procédé de préparation de poudres minérales ultrafines de type oxyde et poudres ainsi obtenues.

⑤⑦ L'invention a trait à un procédé nouveau de préparation
de poudres minérales de type oxyde, à la fois fines et homo-
gènes, et qui est caractérisé en ce qu'il consiste à préparer
une composition de matière comprenant une matrice polymé-
rique dans laquelle sont homogènement dispersés, sous la
forme d'espèces organiques et/ou inorganiques, identiques ou
différentes, tous les éléments chimiques, à l'exception éven-
tuellement de l'oxygène, nécessaires à l'obtention de la com-
position minérale désirée, et à soumettre ladite composition de
matière à un traitement thermique.

Elle concerne également les poudres obtenues par ledit
procédé.

FR 2 628 664 - A1

PROCEDE DE PREPARATION DE POUDRES MINERALES ULTRAFINES
DE TYPE OXYDE ET POUDRES AINSI OBTENUES

5 La présente invention a trait à un procédé nouveau de préparation de poudres ultrafines et homogènes d'oxydes minéraux, mixtes ou simples.

Plus précisément, elle concerne la préparation de tels matériaux au moyen d'un nouveau procédé général reposant essentiellement sur l'utilisation de compositions précurseurs de type polymérique telles que définies ci-après.

10 On notera d'ores et déjà, comme cela ressortira clairement à la lecture de l'exposé qui suit, que le procédé selon l'invention n'est pas limité à l'obtention d'une composition minérale particulière ; il doit être au contraire considéré comme étant de portée générale, c'est à dire comme pouvant s'appliquer à la préparation d'un grand nombre
15 d'oxydes et d'oxydes mixtes dans des domaines aussi variés que les céramiques, les verres, les catalyseurs, les électrochromes, les pigments et autres.

A titre d'exemples non limitatifs de compositions minérales susceptibles d'être obtenues directement sous forme de poudres
20 ultrafines et homogènes par le procédé selon l'invention, on peut déjà citer, pris seuls ou en mélange, la silice, les silicates, l'alumine, les aluminates, l'oxyde de titane, les titanates (par exemple de baryum ou de strontium), la zircone, les zircones stabilisées (par exemple par de l'yttrium, du calcium ou du magnésium), les zirconates (par exemple
25 de baryum ou de stontium), les cuprates, ainsi que tous autres oxydes mixtes comme par exemple ceux rencontrés dans le domaine des céramiques supraconductrices (mélange d'oxyde de terres rares, d'alcalino-terreux et de métaux de transition).

On a donc maintenant trouvé, et il s'agit là d'un des premiers
30 objets de la présente invention, que l'on peut obtenir des poudres ultrafines et homogènes d'oxydes minéraux, mixtes ou simples, au moyen du nouveau procédé général de préparation selon l'invention, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à préparer une composition de matière comprenant une matrice polymérique dans laquelle sont
35 homogènement dispersés sous la forme d'espèces organiques et/ou inorganiques, identiques ou différentes, tous les éléments chimiques, à l'exception éventuellement de l'oxygène, nécessaires à l'obtention de la composition minérale désirée, et à soumettre ladite composition de matière à un traitement thermique.

Mais l'invention, et les avantages qu'elle procure, seront encore mieux compris à la lecture de la description qui va suivre et des exemples concrets, mais non limitatifs, relatifs à sa mise en oeuvre.

5 La première étape du procédé général selon l'invention passe donc par la préparation d'une composition de matière telle que définie précédemment.

Cette composition de matière constitue en quelque sorte le précurseur des poudres ultrafines selon l'invention qui seront caractérisées ultérieurement.

10 La préparation de cette composition de matière par des moyens simples, efficaces et de mise en oeuvre aisée, constitue l'un des seconds objets de la présente invention.

A cette fin, le procédé particulier mis au point par la Demanderesse consiste, dans son principe, à "gélifier" une solution ou un sol stable
15 initial contenant, dans les rapports stoechiométriques et sous la forme d'espèces organiques et/ou inorganiques, identiques ou différentes, tous les éléments chimiques, à l'exception éventuellement de l'oxygène, nécessaires à l'obtention de la composition minérale désirée, et ceci par formation "in situ" d'une matrice macromoléculaire organique
20 provenant de la polymérisation et/ou de la copolymérisation et/ou de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères organiques préalablement introduits dans ladite solution ou ledit sol.

En termes simples, ce procédé revient à "figer" dans l'espace une solution ou un sol, stable et homogène, contenant tous les précurseurs
25 requis pour l'obtention de la composition minérale désirée.

Cette gélification "in situ" permet ainsi d'aboutir à une matrice polymérique dans laquelle les espèces précurseurs de la composition minérale désirée se retrouvent selon une répartition diluée et parfaitement homogène dans l'espace.

30 Ce procédé particulier de gélification "in situ" va maintenant être développé plus avant.

Pour des raisons d'homogénéité chimique, on préfère opérer sur un mélange initial se présentant sous la forme d'une solution.

Cette solution initiale, destinée à être gélifiée, est généralement
35 aqueuse ; bien entendu il pourrait être utilisé un autre solvant que l'eau, un alcool par exemple, à la condition nécessaire que les espèces

précurseurs définies ci-après soient alors substantiellement solubles dans ce solvant.

5 Les éléments chimiques destinés à constituer la poudre minérale finale, en dehors de l'oxygène, peuvent alors être introduits dans la phase solvante sous la forme d'une espèce organique ou d'une espèce inorganique, appelées ci-après espèces précurseurs.

10 Parmi les espèces organiques, on peut citer plus particulièrement les sels d'acides, notamment d'acides aliphatiques saturés comme par exemple les formiates, les acétates, les propionates et les citrates, ainsi que les alkoxydes, comme par exemple des méthoxydes, des éthoxydes, des propoxydes ou des butoxydes.

15 Parmi les espèces inorganiques, on peut citer les hydroxydes et les sels tels que les nitrates, les carbonates, les sulfates et les halogénures (chlorures, bromures, iodures, fluorures).

20 De préférence, on utilise des sels.

On veillera néanmoins à éviter l'emploi de sels inorganiques qui seraient susceptibles de laisser, après décomposition thermique ultérieure du gel, des composés indésirables qu'il pourrait être difficile d'éliminer par la suite ; c'est pourquoi, à titre de sels inorganiques préférés pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on peut plus particulièrement citer les nitrates et les carbonates.

25 Bien entendu, le choix dans la nature des précurseurs utilisés, tels que définis ci-dessus ou autres, se fera également en fonction des possibilités réellement existantes d'aboutir effectivement à une solution stable ou un mélange chimiquement homogène.

Ainsi, pour augmenter la solubilité et/ou la stabilité de certains précurseurs dans la solution initiale, il peut être éventuellement nécessaire d'ajouter des composés chimiques tels que des agents complexants ou chélatants bien connus de l'homme de l'art.

30 On peut citer ainsi à titre d'exemples les α -hydroxy-acides, notamment l'acide citrique, l'acide glycolique ou l'acide lactique, ou bien encore l'acide éthylènediaminetétraacétique (E.D.T.A.) et l'acétylacétone.

35 Bien entendu, lorsque l'emploi de tels composés s'avère nécessaire, on veillera là encore à ce que le composé choisi d'une part ne favorise pas la formation de produits stables indésirables avec un ou plusieurs des précurseurs après le traitement thermique, et d'autre part ne gêne pas la polymérisation "in situ" du ou des monomères organiques, définis ci-après, dans la solution.

De même, il peut être nécessaire d'ajuster le pH de la solution initiale à une valeur telle qu'elle soit compatible avec les conditions pratiques de polymérisation desdits monomères organiques.

5 Il est enfin rappelé que, bien entendu, les précurseurs définis précédemment doivent être introduits dans la solution initiale dans des proportions telles qu'elles correspondent à la stoechiométrie de la composition minérale désirée.

On opère généralement avec des solutions comprenant entre 1 et 10 % en poids d'extrait sec.

10 La solution stable initiale de précurseurs étant ainsi obtenue, on y rajoute un ou plusieurs monomères organiques solubles dans ladite solution, et capables, par des mécanismes classiques de polymérisation et/ou de copolymérisation et/ou de polycondensation, de générer des macromolécules organiques qui constitueront la matrice gélatineuse
15 emprisonnant les divers précurseurs de la composition minérale désirée.

Ce ou ces monomères peuvent être introduits dans la solution sous forme solide ou sous forme de solution.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le ou les monomères de départ sont choisis de manière telle, 20 qu'après réaction, ils confèrent, au moins partiellement, une structure macromoléculaire tridimensionnelle (réticulée) à la matrice polymérique obtenue.

A cet effet, il est possible d'utiliser soit des agents polymérisants qui, pris seuls, permettent d'aboutir directement à une structure macromoléculaire tridimensionnelle, soit des agents polymérisants qui, 25 en combinaison avec des agents classiques de réticulation, permettent d'aboutir à ce type de structure.

La quantité d'agents gélifiants à introduire dans la solution n'est pas critique ; elle doit néanmoins être suffisante pour permettre 30 l'obtention d'un gel suffisamment solide.

Bien entendu, il est possible d'ajouter avec les agents de polymérisation et/ou de copolymérisation et/ou de polycondensation et/ou de réticulation destinés à donner naissance au gel selon l'invention, d'autres composés bien connus de l'homme de l'art dans ce type de 35 chimie, comme par exemple des initiateurs et des accélérateurs de réactions.

Selon la nature et la quantité des agents gélifiants introduits, et éventuellement des divers additifs, la gélification peut s'étaler sur

une période allant de quelques minutes à plusieurs heures.

Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de l'invention, le gel utilisé pour la préparation des poudres est un gel de polyacrylamide ou de polyméthacrylamide, mais de préférence de polyacrylamide, partiellement réticulé.

Dans ce cas, et compte tenu de ce qui précède, ce gel peut alors être obtenu en polymérisant "in situ" de l'acrylamide, respectivement du méthacrylamide, et en présence d'un agent de réticulation comme par exemple le N, N' méthylènediacrylamide, dans une solution aqueuse initiale contenant tous les précurseurs requis.

Plus précisément encore, il est possible de polymériser l'acrylamide (respectivement le méthacrylamide) en initiant la polymérisation à l'aide d'une substance génératrice de radicaux libres, comme par exemple le persulfate d'ammonium, et en ajoutant un agent de transfert de l'amorceur au monomère (accélérateur de polymérisation), comme par exemple le N, N, N', N'- tetraméthylethylènediamine (TEMED).

Des quantités d'acrylamide comprises entre 3 % et 10 % en poids par rapport à la solution initiale et des quantités d'agents réticulants comprises entre 3 et 10 % en poids par rapport à l'acrylamide sont généralement suffisantes pour obtenir un gel convenable.

On notera que dans le cas particulier où il existe dans la solution initiale un ou plusieurs éléments susceptibles de former un ou plusieurs composés stables avec le persulfate d'ammonium (cas d'une solution initiale contenant l'élément baryum, ce dernier pouvant se retrouver après traitement thermique sous la forme de sulfate de baryum très stable), il est préférable de remplacer ledit persulfate par un autre amorceur qui ne présente pas cet inconvénient, comme par exemple de l'eau oxygénée.

A l'issue de cette polymérisation/réticulation de l'acrylamide, on obtient une composition se présentant sous la forme d'un gel, et qui est essentiellement constituée d'une matrice de polyacrylamide partiellement réticulé dans laquelle sont maintenus, homogènement dispersés dans l'espace, les divers précurseurs initialement présents dans la solution de départ.

La composition de matière, destinée à constituer le précurseur de la poudre minérale désirée, étant ainsi obtenue, elle subit alors un traitement thermique

Ce traitement thermique, qui constitue donc la deuxième étape du procédé général selon l'invention, a pour but non seulement de décomposer la matrice polymérique contenant les précurseurs organiques et/ou inorganiques précédemment définis, mais également de décomposer lesdits précurseurs en leurs oxydes respectifs de manière à ce que ces derniers réagissent entre eux pour donner la composition minérale désirée.

Ce traitement thermique est effectué jusqu'à l'obtention totale du composé minéral oxyde désiré.

La température à laquelle est conduit le traitement thermique de décomposition est donc fonction de la nature de la composition minérale à obtenir.

Néanmoins, on observe que dans la plupart des cas, cette température est comprise entre 650 et 950° C, et encore plus généralement entre 700° et 800°C.

La durée de ce traitement thermique peut varier de quelques minutes à plusieurs heures, suivant la progressivité de la montée en température, et d'une manière générale, plus la température de traitement est élevée et plus cette durée peut être diminuée.

Il est conduit sous atmosphère d'air, ou sous un mélange air/oxygène, mais de préférence sous air.

Au cours de ce traitement thermique, les divers précurseurs conservent la répartition diluée et homogène dans l'espace qu'ils avaient dans la composition de matière initiale.

Ceci peut expliquer en grande partie la raison pour laquelle à l'issue du traitement thermique, on obtient une poudre qui soit à la fois très fine et très homogène. On notera d'autre part, ce qui peut paraître surprenant, que le volume occupé par la poudre en fin de traitement est sensiblement le même que le volume occupé initialement par la composition de matière avant traitement.

Les poudres obtenues se caractérisent tout d'abord par leur extrême finesse ; la taille moyenne des particules déterminée par microscopie électronique à balayage est en effet comprise entre 0,1 et 0,5 microns.

Elles se caractérisent d'autre part par le fait qu'elles sont parfaitement homogènes et exactement ajustées à la stoechiométrie de la composition minérale désirée.

Les poudres fines et homogènes issues du procédé selon l'invention peuvent alors être utilisées à la préparation de corps denses par mise en oeuvre des procédés classiques de frittage.

Outre la préparation des poudres telle que définie précédemment, les compositions de matière polymériques selon l'invention peuvent potentiellement trouver d'autres applications utiles.

5 En réglant leur viscosité et leur teneur en précurseurs à des valeurs convenables, il est en effet concevable de les mettre en forme à volonté pour obtenir par exemple des fibres (extrusion) ou des pellicules de revêtement.

La pyrolyse de ces derniers peut alors conduire respectivement à des fibres minérales ou à des pièces (céramiques, métalliques, composites
10 ...) revêtues d'un film minéral.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Cet exemple a pour but d'illustrer l'invention dans la cadre de la
15 préparation d'une poudre fine et homogène d'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

63 g (0,3 mole) d'acide citrique monohydraté sont dissous dans 0,5 litre d'eau distillée. On ajoute à cette solution 20,4 g (0,1 mole) d'isopropoxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$.

20 On chauffe sous agitation jusqu'à ce que le mélange devienne pratiquement limpide. On filtre et on amène la pH de la solution filtrée à 7,3 par ajout d'ammoniaque concentrée, puis on complète la solution avec de l'eau distillée pour avoir finalement 1 litre de solution précurseur.

25 Dans 100 ml de cette solution précurseur, on dissout 6,2 g d'acrylamide, 0,25 g de N, N'-méthylènediacrylamide (agent de réticulation), 0,1 ml de N, N, N', N' tétraméthyléthylènediamine (TEMED) (accélérateur de polymérisation) et 20 mg de persulfate d'ammonium (initiateur de polymérisation).

30 La solution obtenue est légèrement dégazée puis laissée au repos pendant quelques heures, temps généralement suffisant pour procéder à la gélification de celle-ci.

Après gélification, le gel est transféré dans un creuset en alumine et porté, sous air, à 880° C en 12 h.

35 On obtient alors 0,5 g de poudre très fine et chimiquement homogène d'alumine amorphe.

La granulométrie moyenne de cette poudre est de 0,1 μm .

Cette poudre amorphe est cristallisée directement et complètement en alumine α par traitement thermique à 1050° C pendant 24 heures.

EXEMPLE 2

Cet exemple a pour but d'illustrer l'invention dans le cadre de la préparation d'une poudre fine et homogène de silice SiO_2 .

5 114 g (0,54 mole) d'acide citrique monohydraté sont dissous dans 0,8 litre d'eau distillée.

On ajoute à cette solution 28,4 g (0,136 mole) de tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, puis on chauffe ce mélange jusqu'à ce qu'il devienne pratiquement limpide. On filtre et on amène le pH de la solution filtrée à 7 par ajout d'ammoniaque concentrée. Il y a hydrolyse du complexe et on obtient alors un sol à environ 0,17 mole/litre de silice.

10 On prélève 100 ml de ce sol précurseur, qu'on gélifie par 5 g d'acrylamide, 0,165 g de N, N' - méthylènediacrylamide, 0,1 ml de TEMED et 0,02 g de persulfate d'ammonium.

15 Le gel obtenu est transféré dans un creuset en alumine puis chauffé sous air jusqu'à 700° C en 10 heures.

On obtient alors une poudre très fine et chimiquement homogène de silice SiO_2 .

20 La granulométrie moyenne de cette poudre est de 0,1 μm .

EXEMPLE 3

Comme l'exemple 2, cet exemple a pour but d'illustrer l'invention dans le cadre de la préparation d'une poudre fine et homogène de silice SiO_2 .

25 42 g (0,14 mole) d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) sont mis en suspension dans 0,5 litre d'eau distillée. On ajoute à cette suspension, sous agitation, de l'ammoniaque concentrée goutte à goutte jusqu'à obtenir une solution limpide.

30 On ajoute ensuite 14,5 g (0,07 mole) de tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, et on chauffe le mélange sous agitation jusqu'à obtenir une solution pratiquement limpide.

35 On filtre, puis on amène le pH de la solution filtrée à 7,1 par ajout d'ammoniaque concentrée.

On obtient alors une solution précurseur limpide.

100 ml de cette solution précurseur sont gélifiés par ajout de 6 g d'acrylamide, 0,48 g de N, N' - méthylènediacrylamide, 0,1 ml de

TEMED et 0,02 g de persulfate d'ammonium.

Le gel obtenu est transféré dans un creuset en alumine puis est porté, sous air, à 800° C en 10 heures.

On obtient alors une poudre très fine et chimiquement homogène de silice SiO_2 .

La granulométrie moyenne de cette poudre est de 0,2 μm .

EXEMPLE 4

Comme les exemples 2 et 3, cet exemple a pour but d'illustrer l'invention dans le cadre de la préparation d'une poudre fine et homogène de silice SiO_2 , mais à partir d'une solution acide.

125 g (0,6 mole) d'acide citrique monohydraté sont dissous dans 0,8 litre d'eau distillée.

On ajoute à cette solution 28,7 g (0,137 mole) de tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Le mélange est chauffé lentement sous agitation jusqu'à ce qu'il devienne pratiquement limpide. On filtre et on obtient ainsi une solution précurseur parfaitement limpide.

100 ml de cette solution sont gélifiés par ajout de 5 g d'acrylamide, 0,25 g de N,N'-méthylènediacrylamide, 0,1 ml de TEMED, 1 mg de persulfate d'ammonium et maintien au bain-marie vers 75° C durant une heure.

Le gel obtenu est transféré dans un creuset en alumine puis porté, sous air, à 700° C en 10 heures.

On obtient alors une poudre très fine et chimiquement homogène de silice SiO_2 .

La granulométrie moyenne de cette poudre est 0,1 μm .

EXEMPLE 5

Cet exemple a pour but d'illustrer l'invention dans le cadre de la préparation d'une poudre fine et homogène d'oxyde de titane TiO_2 .

23,9 g (0,084 mole) de tétraisopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ sont ajoutés dans 0,2 litre d'une solution d'eau distillée contenant 57,7 g (0,27 mole) d'acide citrique monohydraté. Ce mélange est ensuite chauffé jusqu'à ce que l'on obtienne une solution pratiquement limpide. On filtre et on amène le pH de la solution filtrée à 7 par ajout d'ammoniaque concentrée.

On obtient alors une solution précurseur de TiO_2 , stable et limpide, à environ 0,3 mole/litre de TiO_2 .

100 ml de cette solution précurseur sont gélifiés par ajout de 7 g d'acrylamide, 0,4 g de N, N'-méthylènediacrylamide, 0,1 ml de TEMED et 0,03 g de persulfate d'ammonium.

5 Le gel ainsi obtenu est transféré dans un creuset en alumine puis porté, sous air, à 700° C en 10 heures.

On obtient alors une poudre très fine et chimiquement homogène d'oxyde de titane TiO_2 cristallisé, présent sous ses formes rutille et anatase.

Cette poudre présente une granulométrie moyenne de 0,2 μm .

10

EXEMPLE 6

Cet exemple a pour but d'illustrer l'invention dans le cadre de la préparation d'une poudre fine et homogène de zircone yttrée.

15 32 g (0,15 mole) d'acide citrique monohydraté sont dissous dans 0,5 litre d'eau distillée. On ajoute à cette solution 13,16 g de propoxyde de zirconium $Zr(OC_3H_7)_4$ à 95 %, soit 0,038 mole.

On chauffe le mélange jusqu'à obtenir une solution pratiquement limpide.

20 On filtre et on ajoute à la solution filtrée 0,837 g (0,0022 mole) de nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 5,5 H_2O$, et de l'ammoniaque concentrée pour amener son pH à 7.

On obtient ainsi une solution précurseur de zircone à 3 % molaire d' Y_2O_3 , limpide et stable, à environ 0,07 mole/litre.

25 80 ml de cette solution précurseur sont gélifiés par ajout de 4 g d'acrylamide, 0,12 g de N, N' - méthylènediacrylamide, 0,1 ml de TEMED et 0,04 g de persulfate d'ammonium.

Le gel obtenu est transféré dans un creuset en alumine puis porté, sous air, à 700°C en 10 heures.

30 On obtient alors 0,8 g d'une poudre très fine et chimiquement homogène de zircone yttrée cristallisée sous sa forme tétragonale (zircone stabilisée).

La granulométrie moyenne de cette poudre est de 0,1 μm .

EXEMPLE 7

35 Cet exemple a pour but d'illustrer l'invention dans le cadre de la préparation d'une poudre fine et homogène de titanate de baryum $BaTiO_3$.

25,2 g (0,12 mole) d'acide citrique monohydraté sont dissous dans 0,4 litre d'eau distillée.

On ajoute à cette solution 5,75 g (0,02 mole) d'isopropoxyde de titane $Ti(OC_3H_7)_4$, puis on chauffe le mélange jusqu'à l'obtention d'une solution pratiquement limpide. On filtre et on ajoute à la solution filtrée 3,98 g (0,02 mole) de carbonate de baryum, puis de l'ammoniaque concentrée pour amener son pH à 7, puis on complète avec de l'eau distillée pour obtenir finalement 0,5 litre d'une solution précurseur de $BaTiO_3$, stable et limpide, à environ 0,04 mole/litre.

Dans 100 ml de cette solution précurseur, on dissout 6 g d'acrylamide, 0,3 g de N, N'-méthylènediacrylamide, 0,1 ml de TEMED et 5 ml d'eau oxygénée à 10 volumes, et on maintient la solution obtenue au bain-marie à environ 70° C pendant 1 à 2 heures, temps généralement suffisant pour procéder à la gélification de celle-ci.

Le gel ainsi obtenu est transféré dans un creuset en alumine puis porté, sous air, à 700° C en 10 heures.

On obtient alors 0,9 g d'une poudre très fine et chimiquement homogène de titanate de baryum $BaTiO_3$ cristallisé sous une forme pseudo-cubique.

La granulométrie moyenne de cette poudre est de 0,2 μm .

EXEMPLE 8

Comme l'exemple 7, cet exemple a pour but d'illustrer l'invention dans le cadre de la préparation d'une poudre fine et homogène de titanate de baryum $BaTiO_3$.

10,36 g (0,012 mole) de citrate mixte de baryum et de titane, obtenu selon la méthode décrite par G.A. Hutchins, G.H. Maher et S.D. Ross (Am. Ceram. Soc. Bull, 66(4), 681-684, (1987)), sont mis en suspension dans 0,25 litre d'eau distillée. On ajoute lentement de l'ammoniaque concentrée, pour amener le pH du mélange à 7,6.

On obtient ainsi une solution précurseur de $BaTiO_3$, parfaitement stable et limpide, à environ 0,04 mole/litre et dans laquelle le rapport Ba/Ti est exactement ajusté à 1.

100 ml de cette solution sont traités dans les mêmes conditions de gélification et de traitement thermique que l'exemple 6.

On obtient ainsi 0,9 g d'une poudre très fine et chimiquement homogène de $BaTiO_3$ cristallisé sous une forme pseudo-cubique.

La granulométrie moyenne de cette poudre est de 0,2 μm .

EXEMPLE 9

Cet exemple a pour but d'illustrer l'invention dans le cadre de la préparation d'une poudre fine et homogène d'un oxyde mixte de baryum et de cuivre de formule BaCuO_2 .

5

42 g (0,2 mole) d'acide citrique monohydraté sont dissous dans 0,5 litre d'eau distillée. On dissout dans cette solution 9,868 g (0,05 mole) de carbonate de baryum puis 9,983 g (0,05 mole) d'acétate de cuivre monohydraté $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et on rajoute enfin de l'ammoniaque concentrée pour amener son pH à 7,4.

10

On obtient ainsi une solution précurseur de BaCuO_2 , stable et limpide, à 0,1 mole/litre.

15

100 ml de cette solution sont gélifiés par 6 g d'acrylamide, 0,5 g de N, N'-méthylènediacrylamide, 0,1 ml de TEMED et 2 ml d'eau oxygénée à 10 volumes.

Le gel ainsi obtenu est transféré dans un creuset en alumine puis porté, sous air, jusqu'à 825° C à raison de 70° C par heure.

On obtient 2,3 g d'une poudre très fine et chimiquement homogène d'oxyde mixte de cuivre et de baryum de formule BaCuO_2 .

20

La granulométrie moyenne de cette poudre est de 0,2 μm .

25

30

35

REVENDEICATIONS

- 1/ Procédé de préparation d'une poudre minérale de type oxyde caractérisé en ce qu'il consiste à traiter thermiquement une composition de matière comprenant une matrice polymérique dans laquelle sont homogènement dispersés, sous la forme d'espèces organiques et/ou inorganiques, identiques ou différentes, tous les éléments chimiques, à l'exception éventuellement de l'oxygène, nécessaires à l'obtention de la composition minérale désirée.
- 2/ Procédé de préparation selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite matrice polymérique est, au moins partiellement, réticulée.
- 3/ Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que ladite matrice polymérique est un polyacrylamide ou un polyméthacrylamide.
- 4/ Procédé de préparation selon la revendication 3 caractérisé en ce que la matrice polymérique est un polyacrylamide partiellement réticulé.
- 5/ Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que lesdites espèces organiques sont choisies parmi les sels d'acides, notamment d'acides aliphatiques saturés, et les alcoxydes.
- 6/ Procédé de préparation selon la revendication 5 caractérisé en ce que les sels d'acides sont choisis parmi les formiates, les acétates, les propionates et les citrates, et les alcoxydes choisis parmi les méthoxydes, les éthoxydes, les propoxydes et les butoxydes.
- 7/ Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que lesdites espèces inorganiques sont choisies parmi les hydroxydes et les sels.
- 8/ Procédé de préparation selon la revendication 7 caractérisé en ce que les espèces inorganiques sont des sels choisis parmi les nitrates et les carbonates.
- 9/ Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite composition de matière est obtenue selon une méthode consistant à faire polymériser et/ou copolymériser et/ou polycondenser un ou plusieurs monomères organiques dans une solution ou un sol stable contenant, dans les

rapports stoechiométriques et sous la forme d'espèces organiques et/ou inorganiques, identiques ou différentes, tous les éléments chimiques, à l'exception éventuellement de l'oxygène, nécessaires à l'obtention de la composition minérale désirée.

- 5 10/Procédé de préparation selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'on utilise une solution.
- 11/Procédé de préparation selon la revendication 10 caractérisé en ce que ladite solution est une solution aqueuse.
- 12/Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 9 à 10 11 caractérisé en ce que lesdites espèces organiques sont choisies parmi les sels d'acides, notamment d'acides aliphatiques saturés, et les alcoxydes.
- 13/Procédé de préparation selon la revendication 12 caractérisé en ce que les sels d'acides sont choisis parmi les formiates, les 15 acétates, les propionates et les citrates, et les alcoxydes choisis parmi les méthoxydes, les éthoxydes, les propoxydes et les butoxydes.
- 14/Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 caractérisé en ce que lesdites espèces inorganiques sont choisies 20 parmi les hydroxydes et les sels.
- 15/Procédé de préparation selon la revendication 14 caractérisé en ce que les espèces inorganiques sont des sels.
- 16/Procédé de préparation selon la revendication 15 caractérisé en ce que lesdits sels sont choisis parmi les nitrates et les carbonates.
- 25 17/Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 9 à 16 caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de monomère, de l'acrylamide ou du méthacrylamide.
- 18/Procédé de préparation selon la revendication 17 caractérisé en ce que l'on utilise en outre un agent de réticulation.
- 30 19/Procédé de préparation selon la revendication 18 caractérisé en ce que ledit agent de réticulation est de N, N'-méthylènediacrylamide.
- 20/Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 17 à 19 caractérisé en ce qu'en outre on utilise un amorceur de polymérisation.
- 35 21/Procédé de préparation selon la revendication 20 caractérisé en ce que l'on utilise du persulfate d'ammonium ou de l'eau oxygénée.
- 22/Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 17

à 21 caractérisé en ce que l'on utilise en outre un accélérateur de polymérisation.

23/Procédé de préparation selon la revendication 22 caractérisé en ce que l'on utilise le N, N, N', N'-tétraméthylethylènediamine.

5 24/Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit traitement thermique est conduit entre 650° C et 950° C.

25/Procédé de préparation selon la revendication 24 caractérisé en ce que ladite température est comprise entre 700 et 800° C.

10 26/Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le traitement thermique est effectué sous air.

27/Poudre minérale de type oxyde caractérisée en ce qu'elle est obtenue selon un procédé tel que défini à l'une quelconque des
15 revendications 1 à 26.

20

25

30

35